

10615305 8-00-03

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007792206

WPI Acc No: 1989-057318/ 198908

Related WPI Acc No: 1988-318177; 1989-055246; 1989-091136; 1990-352932

XRAM Acc No: C89-025278

Alicyclic polyepoxy resin contg. norbornene unit - having improved resistance to heat, weather and moisture

Patent Assignee: DAICEL CHEM IND LTD (DAIL)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 1009216	A	19890112	JP 87203919	A	19870817	198908 B
JP 95119269	B2	19951220	JP 87203919	A	19870817	199604

Priority Applications (No Type Date): JP 86198131 A 19860826; JP 87203919 A 19870817

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 1009216	A		8		
JP 95119269	B2		6	C08G-059/04	Based on patent JP 1009216

Abstract (Basic): JP 1009216 A

Epoxy resin of formula (B) obtd. by reacting (a) unsatd. cpds. with formula (A) and (b) epoxylating agents, where A is of formula (i) and B is (ii); R is residue of organic gps. having active hydrogen of k; X is -CH=CH₂, (iii) or (iv); R₁ is H, alkyl, carboalkyl or carboaryl, n₁, n₂, n₃ n_k are 0-100; n₁+n₂+n₃+...+n_k = 1-100; k is 1-100; the cpd. (I) has at least one of Gp. (iii).

Polyether resin are obtd. from 4-vinylbicyclo(2,2,1)-hepto-2-ene-2-oxide(VCHO), in presence of (i) organic cpds. contg. active hydrogen and (ii) catalysts by ring-opening polymerisation at first. The resin is epoxylated with oxidizing agents e.g. per-acids. The catalyst (ii) includes methylamine, pyridine, acetic acid, N-methylate or AlCl₃.

USE/ADVANTAGE - Novel alicyclic epoxy resin with improved resistance to heat weather and moisture, is obtd.. The epoxy resin is used for moulding materials or sealing materials.

0/0

Title Terms: ALICYCLIC; POLYEPOXIDE; RESIN; CONTAIN; NORBORNENE; UNIT; IMPROVE; RESISTANCE; HEAT; WEATHER; MOIST

Derwent Class: A21

International Patent Class (Main): C08G-059/04

International Patent Class (Additional): C07D-303/04; C08G-059/34

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-A05

Plasdoc Codes (KS): 0013 0034 0037 0070 0172 0226 1279 1282 1609 1613 1990

2002 2014 2015 2022 2040 2043 2063 2065 2073 2085 2124 2136 2152 2178

2182 2197 2198 2207 2318 2378 2507 2511 2545 2564 3251 2585 2600 2605

2609 3255 2686 2738 2837

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 02& 028 039 06- 075 08& 147 15& 20- 204 226 231 240 250 261 263
273 277 293 31- 316 331 332 336 344 346 347 348 359 398 427 475 476
51- 512 52- 53& 532 533 535 540 541 543 549 57& 575 583 589 609 623
627 680 688 689 720 724 726

Derwent Registry Numbers: 0247-U; 0876-U; 0916-U; 1135-U; 1677-U

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-9216

⑤ Int.Cl.⁴C 08 G 59/34
C 07 D 303/04
303/14

識別記号

NHU

庁内整理番号

6681-4J
7252-4C
7252-4C

④ 公開 昭和64年(1989)1月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑤ 発明の名称 エポキシ樹脂

② 特 願 昭62-203919

② 出 願 昭62(1987)8月17日

優先権主張 ② 昭61(1986)8月26日 ③ 日本(JP) ③ 特願 昭61-198131

⑦ 発 明 者 村 井 孝 明 広島県大竹市玖波4丁目13-5

⑦ 発 明 者 酒 井 勝 寿 広島県大竹市玖波6丁目8-5

⑦ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 大阪府堺市鉄砲町1番地
会社

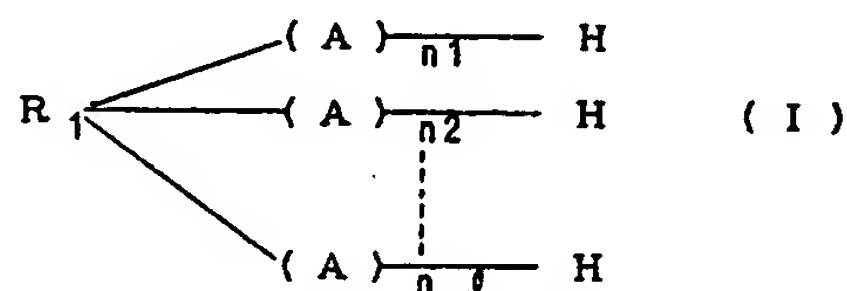
明 細 書

1. 発明の名称

エポキシ樹脂

2. 特許請求の範囲

一般式(I)で表わされる不飽和化合物をエポキシ化剤と反応させて得られる一般式(II)で表わされるエポキシ樹脂

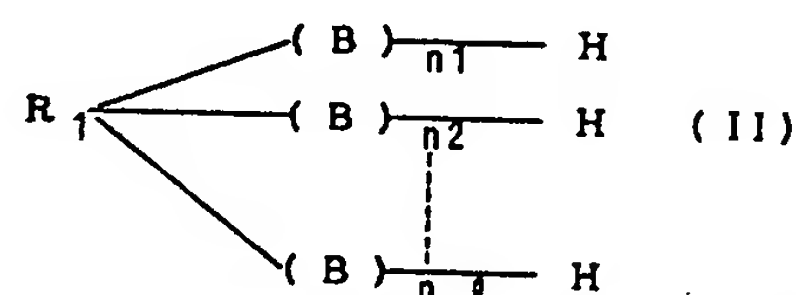
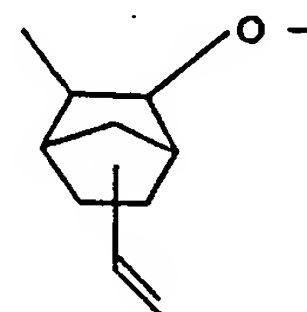


但し、 R_1 は j 個の活性水素を有する有機化合物残基。

n_1, n_2, \dots, n_j は 0 又は 1~100 の整数で、その和が 1~100 である。

j は 1~100 の整数を表わす。

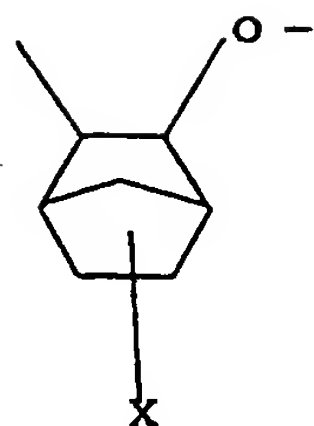
A は次式で表わされる



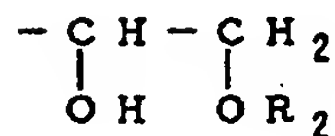
但し、 R_1 は j 個の活性水素を有する有機化合物残基、 n_1, n_2, \dots, n_j は 0~100 の整数でその和が 1~100 である。

j は 1~100 の整数を表わす。

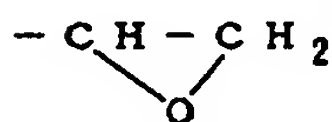
B は次式で表わされる。



Xは $\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$, —CH=CH_2



R_2 はH、アルキル基、カーボアルキル基、カーボアリール基のいずれか1つであるが、



を式(II)で表わされた樹脂中に少なくとも1個以上含む)。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、耐熱性、耐候性、耐水性に優れた新

規な脂環式エポキシ樹脂に関する。

[従来技術]

産業界において現在最も広く使用されているエポキシ樹脂はビスフェノールとエピクロルヒドリンとの反応によって製造される、いわゆる、エビ-ビス型エポキシ樹脂である。

この樹脂は液体から固体まで幅広い製品が得られ、しかもエポキシ基の反応性は高く、ポリアミンで常温硬化できるという利点を有している。

しかしながら、その硬化物は耐水性に優れ、強靱であるという特徴があるにもかかわらず耐候性が悪いこと、耐トラッキング特性など電気的質が悪いこと、熱変形温度が低いことなどの欠点がある。

とくに最近、超LSIなどの封止用樹脂にフェノールやノボラック樹脂とエピクロルヒドリンと反応させたエポキシ樹脂が使用されているが、樹脂中に塩素が数100ppm含まれ、それが電気部品の電気特性を悪くするなどの問題が起きている。

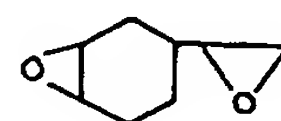
塩素を含まず電気特性、耐熱性に優れたエポキシ樹脂としては脂環式エポキシ樹脂がある。

これらは5員環、6員環のシクロアルケニル骨格を有する化合物のエポキシ化反応によって製造されている。

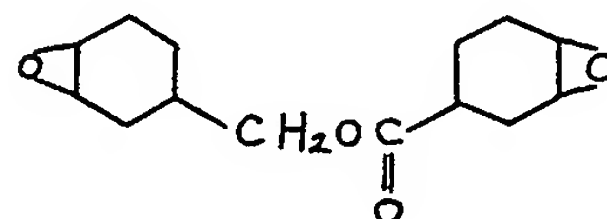
これらの樹脂のエポキシ基は、いわゆる、内部エポキシ基であり、通常、酸無水物による加熱硬化が行なわれているが、反応性が低いためポリアミンによる常温硬化はできない。

そのため脂環式エポキシ樹脂の使用範囲を著しく狭いものになっている。

脂環式エポキシ樹脂としては(Ⅲ)、(Ⅳ)の構造を有するものが工業的に製造され、使用されている。(以下余白)



(Ⅲ)



(Ⅳ)

[発明が解決しようとする問題点]

(Ⅲ)はその粘度が非常に低いことゆえに耐熱性エポキシ希釈剤に使用されているが、毒性が強く作業者の皮膚が著しくかぶれるという問題がある。

(Ⅳ)は不純物が少なく、色相が低く、その硬化物の熱変形温度は高いが、エステル結合にもとづく耐水性の悪さが問題となっている。

さらに(Ⅲ)、(Ⅳ)はいずれも低粘度のエポキシ樹脂であるためトランスファー成形などの固形エポキシ樹脂の成形システムを適用することができない。

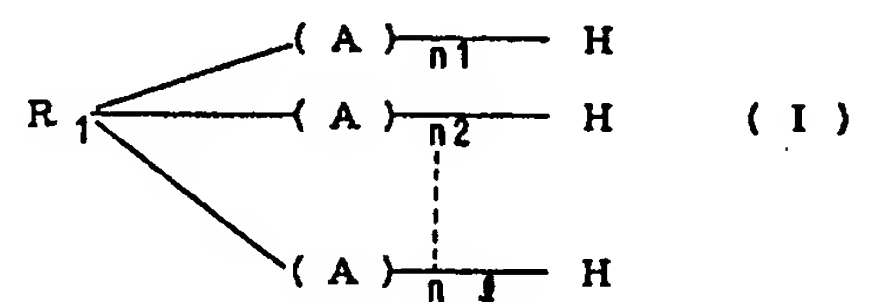
このような背景から特開昭60-166675号公報にてオキシシクロヘキサン骨格を有する新規な脂環式エポキシ樹脂が提案された。

その後、本発明者らはオキシシクロヘキサン骨格の代わりにノルボルネン骨格を導入することにより、より優れた特性を有する脂環式エポキシ樹脂を製造し得ることを見出し、本発明に到達した。
(以下余白)

(発明の構成)

すなわち、本発明は

「一般式(I)で表わされる不飽和化合物をエポキシ化剤と反応させて得られる一般式(II)で表わされるエポキシ樹脂

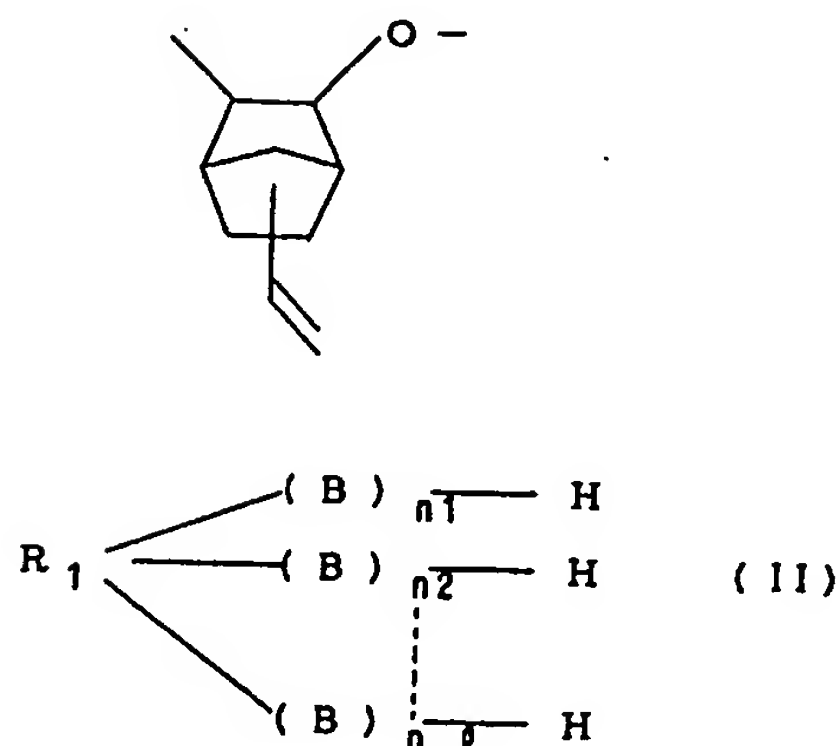


但し、 R_1 は j 個の活性水素を有する有機化合物残基。

n_1, n_2, \dots, n_j は 0 又は 1~100 の整数で、その和が 1~100 である。

j は 1~100 の整数を表わす。

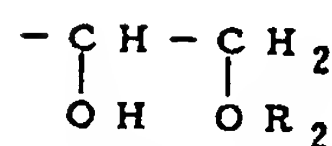
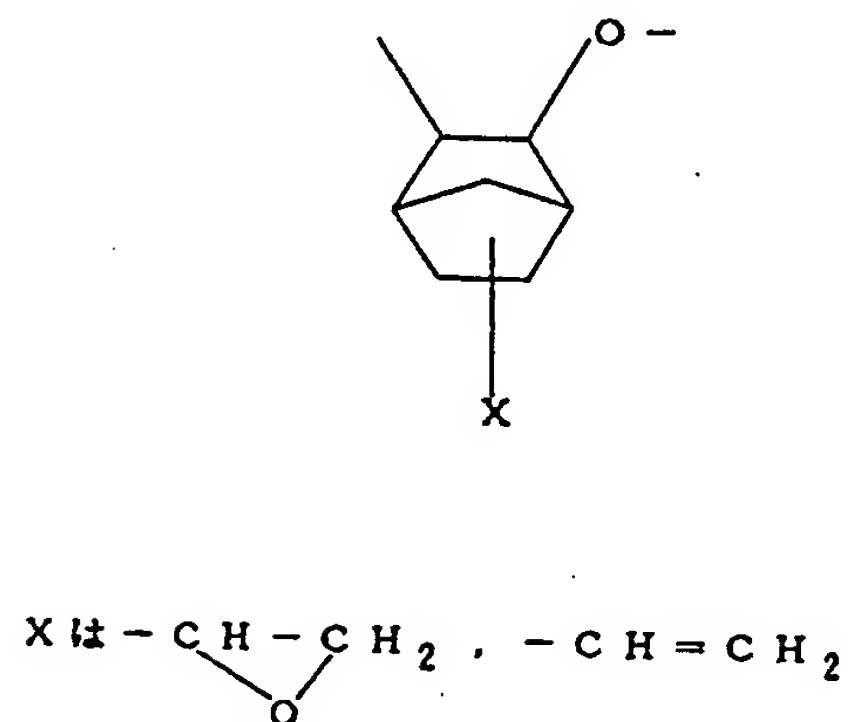
A は次式で表わされる。(以下余白)



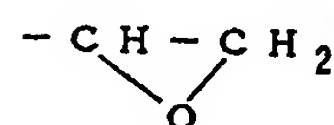
但し、 R_1 は j 個の活性水素を有する有機化合物残基、 n_1, n_2, \dots, n_j は 0~100 の整数でその和が 1~100 である。

j は 1~100 の整数を表わす。

B は次式で表わされる。(以下余白)



R_2 は H、アルキル基、カーボアルキル基、カーボアリール基のいずれか 1 つであるが、



を式(II)で表わされた樹脂中に少なくとも 1 個以上含む)』

である。(以下余白)

次に本発明について詳述する。

本発明の(Ⅱ)式で表わされる新規エポキシ樹脂において、 R_1 は活性水素を有する有機物残基であるが、その前駆体である活性水素を有する有機物としては、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アミン類、チオール類等があげられる。

アルコール類としては、1価のアルコールでも多価アルコールでもよい。

例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール等の脂肪族アルコール、ベンジルアルコールのような芳香族アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3ブタンジオール、1,4ブタンジオール、ペンタンジオール、1,6ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、オキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘキサジメタノール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチ

ェニルメタン、イソホロンジアミン、トルエンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、エタノールアミン等がある。

チオール類としてはメチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、フェニルメルカプタン等のメルカプト類、メルカプトプロピオン酸あるいはメルカプトプロピオン酸の多価アルコールエステル、例えばエチレングリコールジメルカプトプロピオン酸エステル、トリメチロールプロパントリメルカプトプロピオン酸、ペンタエリスリトールペンタメルカプトプロピオン酸等があげられる。

さらにその他、活性水素を有する化合物としてはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル部分加水分解物、デンプン、セルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ヒドロキシエチルセルロース、アクリルポリオール樹脂、スチレンアリルアルコール共重合樹脂、スチレン-マレイン酸共重合樹脂、アルキッド樹脂、

ロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの多価アルコール等がある。

フェノール類としては、フェノール、クレゾール、カテコール、ピロガロール、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビスフェノールS、フェノール樹脂、クレゾールノボラック樹脂等がある。

カルボン酸類としてはギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、動植物油の脂肪酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、ドデカン2酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ポリアクリル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等がある。また乳酸、クエン酸、オキシカプロン酸等、水酸基とカルボン酸を共に有する化合物もあげられる。

アミン類としてはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、4,4'-ジアミノジフ

ボリエステルポリオール樹脂、ボリエステルカルボン酸樹脂、ポリカプロラクトンポリオール樹脂、ポリプロピレンポリオール、ポリテトラメチレングリコール等がある。

また、活性水素を有する化合物は、その骨格中に不飽和2重結合を有していても良く、具体例としては、アリルアルコール、アクリル酸、メタクリル酸、3-シクロヘキセンメタノール、テトラヒドロフタル酸等がある。

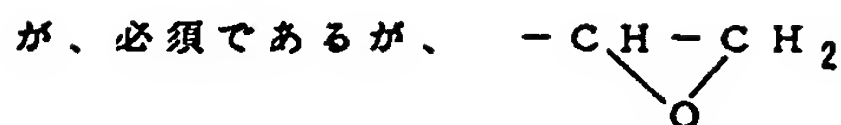
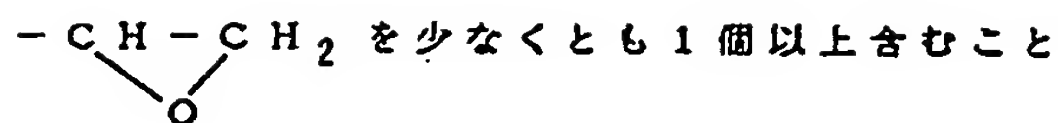
この場合、エポキシ樹脂の一般式(Ⅱ)において不飽和2重結合は全部または1部がエポキシ化された構造ものとなる。

一般式(Ⅱ)における n_1 、 n_2 …… n_1 は0または1～100の整数である。

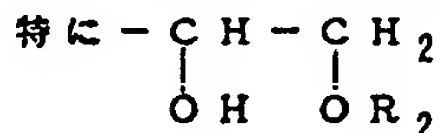
その和が1～100であるが、100以上では融点の高い樹脂となり取り扱いにくく、実際上は使用できるようなものとはならない。

1は1～100までの整数である。

式(Ⅱ)におけるBの置換基Xのうち、

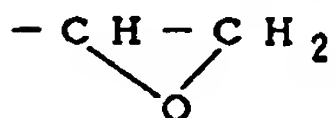


が多ければ多い程好ましい。



は少なければ少ない程好ましい。

すなわち、本発明においては、置換基Xは



が主なものである。

本発明の(Ⅱ)式であらわされる新規エポキシ樹脂の製造は、活性水素を有する有機化合物を開始剤にし4-ビニルビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-1-エンオキシドを開環重合させることによって得られるポリエーテル樹脂、すなわち、ビニル基側鎖を有するポリエーテル化合物を過酸等の酸化剤でエポキシ化することによって製造することができる。

0%、好ましくは0.1~5%の範囲で 사용할ことができる。

反応温度は-70~200℃、好ましくは-30℃~100℃である。

反応は溶媒を用いて行なうこともできる。

溶媒としては活性水素を有しているものは使用することができない。

すなわち、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族溶媒その他エーテル、脂肪族炭化水素、エステル類等を使用することができる。

さて、このようにして合成したビニル基側鎖を有するポリビシクロヘプテンオキシド重合体をエポキシ化剤によってエポキシ化し、本発明の式(Ⅱ)の新規エポキシ樹脂を製造することの特徴としている。

エポキシ化剤としては、過酸類およびヒドロパーオキシド類を用いることができる。

過酸類としては過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、

4-ビニルビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-1-エンオキシドはブタジエンとシクロペンタジエンのディールスアルダー反応によって得られる4-ビニルビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-1-エンを過酢酸などによって部分エポキシ化することによって得られる。

4-ビニルビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-1-エンオキシドを活性水素存在下に重合させるときには触媒を使用することが好ましい。

触媒としてはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ヒペラジン等のアミン類、ヒリジン類、イミダゾール類等の有機塩基酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸類、硫酸、塩酸等の無機酸、ナトリウムメチラート等のアルカリ金属類のアルコラート類、KOH、NaOH等のアルカリ類、BF₃、ZnCl₂、AlCl₃、SnCl₄等のルイス酸又はそのコンプレックス類、トリエチルアルミニウム、ジエチル亜鉛等の有機金属化合物をあげることができる。

これらの触媒は出発原料に対して0.01~1

トリフルオロ過酢酸等を用いることができる。

このうち特に過酢酸は工業的に安価に入手可能で、かつ安定度も高く、好ましいエポキシ化剤である。

ヒドロパーオキシド類としては、過酸化水素、ターシャリブチルヒドロパーオキシド、クメンパーオキシド等を用いることができる。

エポキシ化の際には必要に応じて触媒を用いることができる。

たとえば過酸の場合、炭酸ソーダなどのアルカリや硫酸などの酸を触媒として用い得る。

また、ヒドロパーオキシドの場合、タングステン酸と苛性ソーダの混合物を過酸化水素とあるいは有機酸を過酸化水素と、あるいはモリブデンヘキサカルボニルをターシャリブチルヒドロパーオキシドと使用して触媒効果を得ることができる。

エポキシ化反応は、装置や原料物性に依りて溶媒使用の有無や反応温度を調節して行なう。

用いるエポキシ化剤の反応性によって使用でき

る反応温度域は定まる。

好ましいエポキシ化剤である過酢酸についていえば0～70℃が好ましい。

0℃以下では反応が遅く、70℃では過酢酸の分解がおきる。

又、ヒドロパーオキシサイドの1例であるターシャルブチルヒドロパーオキシサイド/モリブデン二酸化物ジアセチルアセトナート系では同じ理由で20℃～150℃が好ましい。

溶媒は原料粘度の低下、エポキシ化剤の希釈による安定化などの目的で使用する事ができる。

過酢酸の場合であれば芳香族化合物、エーテル化合物、エステル化合物、ケトン化合物などを溶媒として用いることができる。

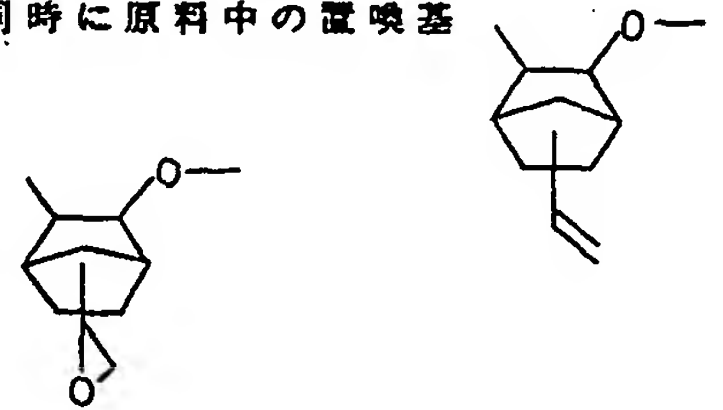
不飽和結合に対するエポキシ化剤の仕込みモル比は不飽和結合をどれくらい残存させたいかなどの目的に応じて変化させることができる。

エポキシ基が多い化合物が目的の場合、エポキシ化剤は不飽和基に対して等モルかそれ以上加えるのが好ましい。

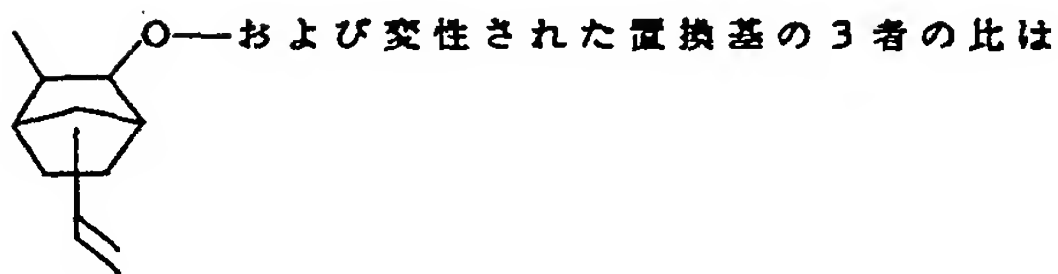
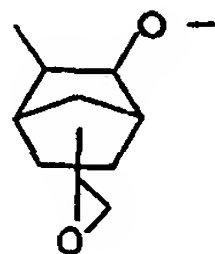
ただし、経済性、及び次に述べる副反応の問題から2倍モルを超えることは通常不利であり、過酢酸の場合1～1.5倍モルが好ましい。

エポキシ化反応の条件によってオレフィン結合のエポキシ価と同時に原料中の置換基

や生成してくる

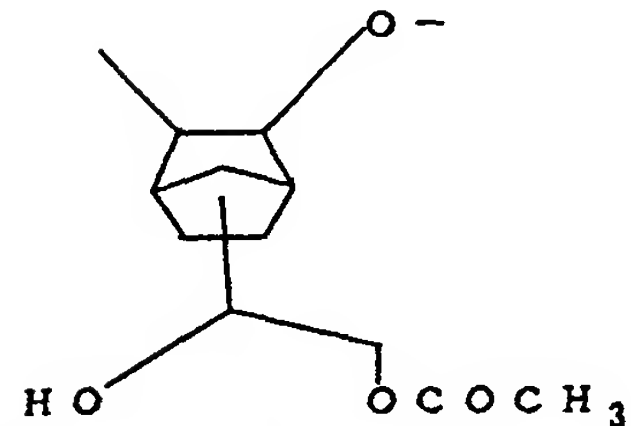


がエポキシ化剤と反応を起こした結果、変性された置換基が生じ、目的化合物中に含まれてくる。目的化合物中の置換基（以下余白）



エポキシ化剤の種類、エポキシ化剤オレフィン結合のモル比、反応条件によって定まる。

変性された置換基はエポキシ化剤が過酢酸の場合、下の様な構造のものが主であり、生成したエポキシ基と副生した酢酸から生じる。（以下余白）



目的化合物は濃縮等の通常の化学工学的手段によって反応粗液から取り出すことができる。

（発明の効果）

このようにして得られた本発明のエポキシ樹脂はフェノールノボラック樹脂やその他の硬化剤によって架橋させることによってその塩素不純物の低さから優れたLSI封止材料として用いることができる。

又コイルの含浸などのエポキシドの従来の用途の代替としても重合度などを自由に調節することにより性能を適合させることができる長所を有している。

更にLEDや半導体の封止材料、塗料などの幅広い用途に適用できる。

以下に実施例を挙げて本発明を説明する。

合成例

[4-ビニルビシクロ[2, 2, 1]ヘプター-1-エンオキシドの合成]

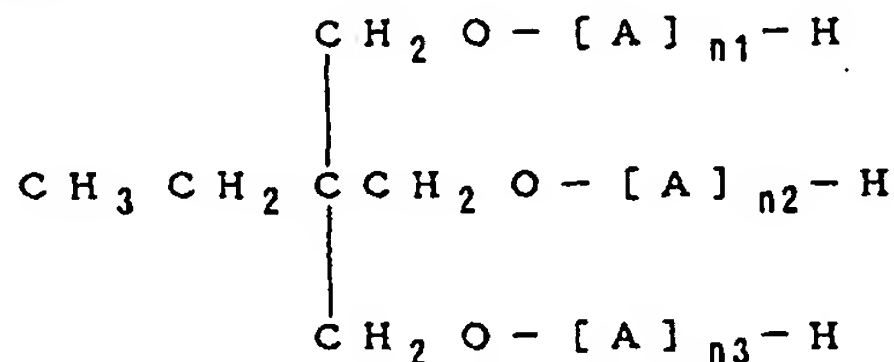
4-ビニルビシクロ[2, 2, 1]ヘプター-1-エン 16.97 g (14.15 モル) を反応器に仕込み、これに過酢酸 1075.8 g (14.15 モル) を酢酸エチル溶液として反応温度を 40℃ に保って 5.5 時間に亘って滴下した。過酢酸の仕込み終了後、40℃ でさらに 1 時間熟成した。

得られた反応粗液を蒸留水で良く洗浄した。

有機層を蒸溜塔にを用いて精溜することにより透明な液体を得た。

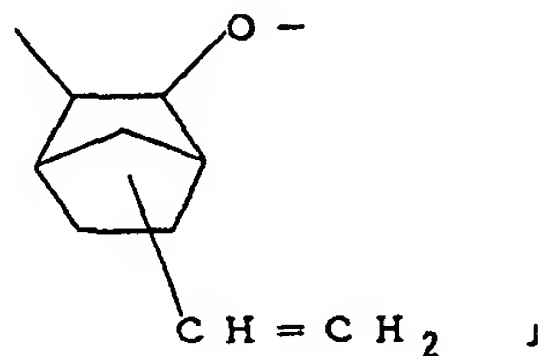
この液体の沸点は 25 Torr で 9.1℃ であった。生成物の赤外線吸収スペクトルにより分析した結果、810 cm, 1270 cm にエポキシ基の吸収が存在すること、さらに、1640 cm, 1820 cm にビニル基の吸収が残っていること、また、NMR による解析により下式で示される 4-ビニルビ

シクロ[2, 2, 1]ヘプター-1-エンオキシドであることが確認された。



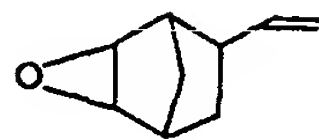
「但し、A は以下の構造式を表わし、

$n1, n2, n3 = \text{平均 } 5 \text{ である。}$



この化合物 80 g を酢酸エチルに溶解して反応

シクロ[2, 2, 1]ヘプター-1-エンオキシドであることが確認された。



実施例

トリメチロールプロパン 9.8 g (0.073 モル)、4-ビニルビシクロ[2, 2, 1]ヘプター-1-エンオキシド 150 g (1.1 モル) に BF_3 エーテラート 13.05 g (0.092 モル) の酢酸エチル溶液を 50℃ で混合し、ガスクロマトグラフィー分析で 4-ビニルビシクロ[2, 2, 1]ヘプター-1-エンオキシドの転化率が 99% 以上になるまで反応させた。

得られた反応粗液を加えて水洗し、次に有機物層を濃縮して粘稠液体を得た。

生成物の赤外線吸収スペクトルにおいて、原料に見られた 810、1270 cm^{-1} のエポキシ基による吸収が無くなっていること、1080、1150 cm^{-1} にエーテル結合による吸収が存在するこ

と、さらには 1640 cm^{-1} 、1820 cm^{-1} のビニル基の吸収が残存していること、また、NMR による解析により本化合物は以下の構造であることが確認された。

この間反応温度は 50℃ に保った。

過酢酸の仕込み終了後、50℃ でさらに 4 時間熟成した。

反応粗液に酢酸エチルを追加し、蒸留水で洗い、続いて有機層を濃縮し、粘稠な液体を得た。この化合物はオキシラン酸素含有率が 5.77% で赤外線吸収スペクトルで 1250 cm^{-1} にエポキシ基による特性吸収が見られた。

さらに 1640 cm^{-1} に残存ビニル基による吸収が見られること、さらに 3400 cm^{-1} に -OH 基、1730 cm^{-1} に -CO-O- 基による吸収が見られること、さらに、NMR による解析により本化合物は一般式 (II) の構造 (R_2 : トリメチロールプロパン残基, $\text{I} = 3$, $n1, n2, n3 = \text{平均 } 5$, エポキシ基に酢酸が付加した基を一部含む) ことを確認した。

特許出願人 ダイセル化学工業株式会社

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和62年11月25日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第203919号

2. 発明の名称

エポキシ樹脂

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 590

住 所 大阪府堺市鉄砲町1番地

名 称 (290) ダイセル化学工業株式会社

代表者 久保田 美文

4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

を

「... 5-ビニルビシクロ[2, 2, 1]

ヘプト-2-エン...」

に修正する。

- (4) 明細書第23頁3行目～4行目, 23頁20行目～24頁1行目, 24頁下から13行目～下から12行目, 24頁下から9行目～下から8行目の

「... 4-ビニルビシクロ[2, 2, 1]

ヘプター-1-エンオキシド...」

を

「... 5-ビニルビシクロ[2, 2, 1]

ヘプト-2-エン...」

に修正する。

- (5) 明細書第16頁12行目の

「... 有機塩基酸...」

を

「... 有機塩基類...」

に修正する。

- (6) 明細書第20頁5行目の

5. 補正の内容

- (1) 明細書の第15頁下から6行目～下から5行目, 第16頁1行目～2行目, 第16頁7行目～8行目の

「... 4-ビニルビシクロ[2, 2, 1]

ヘプタン-1-エンオキシド...」

を

「... 5-ビニルビシクロ[2, 2, 1]

ヘプト-2-エン-2-オキシド...」

に修正する。

- (2) 明細書第16頁4行目～5行目の

「... 4-ビニルビシクロ[2, 2, 1]

ヘプタン-1-エン...」

を

「... 5-ビニルビシクロ[2, 2, 1]

ヘプト-2-エン...」

に修正する。

- (3) 明細書第23頁5行目～6行目の

「... 4-ビニルビシクロ[2, 2, 1]

ヘプター-1-エン...」

「... エポキシ価...」

を

「... エポキシ化...」

に修正する。

- (7) 明細書第21頁下から5行目の

「... エポキシ化剤オレフィン」

を

「... エポキシ化剤とオレフィン」

に修正する。